

**ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ПРОЦЕС
ОКСИДАЦІЙНОГО ЗНЕСІРЧУВАННЯ
БУРОГО ВУГІЛЛЯ**

© 2011 Пиш'єв С.В., к.т.н.,
Гулька В.М.,
Братичак М.М., д.х.н.,
Гриценко Ю.Б.
(НУ "Львівська політехніка")

Досліджено вплив температури на процес оксидаційного знесірчування бурого вугілля. Показано, що ступінь перетворення загальної сірки може становити 55-61 %, а піритної – 83-87 % за температур 425-450 °С.



The effect of temperature on the brown coal oxidative desulphurization has been studied. The total sulphur conversion is 55-61 % and pyrite sulphur one is 83-87 % within the temperature ranges of 425-450 °C.

Ключові слова: буре вугілля, сірка, пірит, сірководень.

Вступ

Використання вугілля на теплових електростанціях (ТЕС) ускладнюється через відносно високий вміст сірки у ньому, оскільки спалювання такого палива спричинює значні викиди діоксиду сірки в атмосферу. На даний час у промислових масштабах зменшення викидів сполук сірки при спалюванні вугілля здійснюють шляхом сорбції SO_2 з димових газів сполуками кальцію з отриманням, у кінцевому випадку, гіпсу. Проте, якщо не враховувати дивідендів, які приносять охорона довкілля, практично всі способи знесірчування підчас спалювання вугілля або очищення димових газів, навіть у випадку реалізації одержуваних побічних продуктів (у першу чергу, гіпсу), є збитковими [1]. Тому можна стверджувати, що на сьогодні немає одночасно ефективної та рентабельної промислової технології зменшення викидів SO_2 при спалюванні високосірчастого вугілля.

Одним із варіантів усунення сірки з вугілля є його знесірчування оксидативним методом [2-4]. Суть процесу полягає в селективному окисненні піритної сірки паро-повітряною сумішшю (ППС). Піритна сірка у сірчастому та високосірчастому вугіллі складає 50-90 % від загальної, причому зі зростанням сірчистості вугілля, як правило, також зростає вміст FeS_2 , а вміст органічної сірки та сульфатної сірки залишаються практично незмінними [2-7]. Тому, якщо з вугілля усунути піритну сірку, то вдається отримувати паливо з масовим вмістом сірки на рівні 1,0-1,5 % [2-4]. Паралельно отримують гази знесірчування, з порівняно високим вмістом сірчистих сполук, що дозволяє концентрувати їх або переробляти відомими методами з одержанням зрідженого SO_2 , сірки, сульфатної кислоти [7-10].

На ТЕС, як правило, використовується кам'яне вугілля з низьким і високим ступенем метаморфізму. Тому в попередніх дослідженнях [2-4] у інтервалі температур 350-450 °C вивчався процес оксидативного знесірчування саме таких видів вугілля. Окрім кам'яного вугілля на теплових електростанціях може спалюватись буре. Щодо стратегії споживання бурого вугілля, то можна відмітити, що з нього у світі виробляється близько 4 % енергії, хоча в деяких країнах ця цифра може сягати 70 % [11]. Одним з напрямків можливого розвитку вугільної промисловості України може стати збільшення обсягів використання бурого вугілля в теплоенергетиці, оскільки ціна на нього приблизно в 2,5 рази нижча за ціну еквівалентного за теплоємністю обсягу нафти та в 1,3 рази – газу [11].

Поведінка органічної маси (ОМ) бурого вугілля при 350-450 °C суттєво відрізняється від поведінки за таких самих умов кам'яного вугілля низького і високого ступеня метаморфізму. Тому завданням цієї роботи було встановити, як впливає температура на процес оксидативного знесірчування бурого вугілля.

Експериментальна частина

Для досліджень було відібрано пробу українського бурого вугілля на Морозівському родовищі Дніпровського бурого-вугільного басейну. Вугілля подрібнювалося та розсівалося на окремі

фракції. У табл. 1 наведено результати технічного аналізу фракції 0,10-0,25 мм (вважається оптимальною для спалювання на ТЕС), а та-

кож вміст у ній різних форм сірки: органічної (S_o^d), піритної (S_p^d) і сульфатної (S_{so}^d).

Таблиця 1

Характеристика фракції 0,1-0,25 мм бурого вугілля

Масовий вміст води, W^{af} , %	Зольність, A^d , %	Вихід летких речовин, V^{daf} , %	Вміст сірки на суху масу, %				Відносний вміст різних форм сірки, %		
			загальної, S_t^d	піритної, S_p^d	органічної, S_o^d	сульфатної, S_{so}^d	S_p^d/S_t^d	S_o^d/S_t^d	S_{so}^d/S_t^d
13,96	9,42	63,78	4,28	2,10	2,07	0,11	49,07	48,36	2,57

Як видно з табл. 1, відібрана проба бурого вугілля є високосірчистою, близько 50 % загальної сірки становить її піритна форма.

Для вивчення процесу окисаційного знесірчування вугілля використовували лабораторну установку, блок-схема якої зображена на рис. 1. Детальна схема і опис лабораторної установки знесірчування подана у роботі [12].

рчування вугілля використовували лабораторну установку, блок-схема якої зображена на рис. 1. Детальна схема і опис лабораторної установки знесірчування подана у роботі [12].



Рис.1 Блок-схема лабораторної установки окисаційного знесірчування вугілля

Для аналізу газів знесірчування використовували проявну газо-адсорбційну хроматографію на хроматографі «ЛХМ-72»; чутливий елемент – детектор по теплопровідності.

Дослідження впливу температури на процес окисаційного знесірчування бурого вугілля проводились при фіксованих тривалості, об'ємній швидкості подачі оксиданту (відношення об'ємної витрати оксиданту за н.у., m^3/c , до об'єму вугілля, m^3) та лінійній швидкості руху оксиданту (відношення об'ємної витрати оксиданту за н.у., m^3/c , до площі поперічного перетину реактора, m^2). Буре вугілля, яке використовувалось для досліджень, містило близько 14 % води (див. табл. 1), тому

вплив температури на процес (на відміну від попередніх досліджень з кам'яним вугіллем [2-4]) вивчали без додавання до оксиданту водяної пари.

На основі проведених досліджень розраховували ступені перетворення та вилучення сірки. Ступінь перетворення піритної чи загальної сірки визначали без врахування їх втрат зі смолою, %, за масою:

$$\Delta S_x^a = \frac{S_{x0}^a \cdot 100 - S_x^a \cdot x_c}{S_{x0}^a} \quad (1),$$

де S_{x0}^a – масовий вміст піритної чи загальної сірки у вихідному вугіллі, розрахований на аналітичну пробу, %;

S_x^a – масовий вміст піритної чи загальної сірки у знесірченому вугіллі, розрахований на аналітичну пробу, %;

x_c – вихід знесіреного вугілля за масою, %.

Ступінь вилучення піритної чи загальної сірки, %, за масою:

$$\Delta S_x^d = \frac{S_{x0}^d - S_x^d}{S_{x0}^d} \cdot 100 \quad (2),$$

де S_{x0}^d – масовий вміст піритної чи загальної сірки у вихідному вугіллі, розрахований на суху пробу, %;

S_x^d – вміст піритної чи загальної сірки у знесірченому вугіллі, розрахований на суху пробу, %.

Результати та їх обговорення

Враховуючи те, що за органічною частина бурого вугілля суттєво відрізняється від такої

кам'яного вугілля, а саме є термічно нестабільною, характеризується високою реакційною здатністю, містить багато функціональних груп (у першу чергу, кисневмісних) та не спікається, вплив температури досліджували у ширшому інтервалі (200-500 °С). Результати експериментів, проведених за різних температурних умов, наведено у табл. 2-5 та на рис. 2.

Підвищення температури призводить до зменшення виходу знесіреного вугілля, збільшення виходу смоли розкладу та зменшення їх сумарної кількості (див. табл. 2). Тобто, збільшення температури інтенсифікує реакції окиснення і термічного розкладу органічної маси бурого вугілля. Це підтверджується також збільшенням зольності знесіреного вугілля, зменшенням виходу летких речовин (див. табл. 3), збільшенням вмісту CO₂ і CO у газах знесірчування (див. табл. 4). У ході процесу відбувається також осушування вугілля – вологість отриманих зразків не перевищує 4 % за масою (див. табл. 3).

Таблиця 2

Вплив температури на вихід продуктів при знесірчуванні бурого вугілля

Температура, °С	Вихід за масою, %		
	знесіреного вугілля	смоли розкладу	вугілля і смоли разом
200	79,27	5,84	85,11
250	73,47	9,87	83,34
280	72,02	10,73	82,75
300	67,73	12,26	79,99
350	62,07	16,27	78,33
400	58,67	17,67	76,34
425	50,37	18,47	68,84
450	46,27	19,07	65,34
500	42,07	22,34	64,41

Зі збільшенням температури до 500 °С зростають ступені вилучення і перетворення як піритної, так і загальної сірки (див. рис. 2). Зрозуміло, що при цьому зменшується вміст загальної та піритної сірки у знесірченому вугіллі (див. табл. 5). Слід зауважити, що при температурах, вищих від 425-450 °С, ці показ-

ники змінюються незначно, що вказує на недоцільність проведення процесу при температурі ≥ 500 °С.

При знесірчуванні бурого вугілля досягаються, порівняно з процесами знесірчування кам'яного вугілля [2-4], невисокі ступені вилучення піритної та, особливо, загальної сірки

(останній показник не перевищує 25 %). Ступені вилучення сірки характеризують співвідношення між реакціями перетворення сірки з

отриманням газоподібних продуктів та реакціями газифікації (окиснення та термічного розкладу) ОМ вугілля.

Таблиця 3

Вплив температури на характеристику знесірченого бурого вугілля

Температура, °C	Вологість, W^{af} , %	Зольність, A^d , %	Вихід летких речовин, V^{daf} , %
200	2,83	10,01	57,13
250	2,35	10,85	50,86
280	3,73	11,21	49,28
300	3,64	11,91	46,66
350	3,60	14,42	43,10
400	2,99	14,86	39,92
425	2,55	15,92	36,05
450	2,26	16,58	32,16
500	1,49	18,88	30,83

Швидкість процесів перетворення загальної сірки незначно перевищує швидкості реакцій та процесів, що призводять до зменшення кількості вугілля. Це можна пояснити впливом наступних чинників:

- висока реакційна здатність органічної маси бурого вугілля;
- велика кількість вологи, яка видаляється з вугілля в ході процесу;
- аномально високий вміст органічної сірки у вихідному вугілля, яка перетворюється повільніше, аніж ОМ (вміст органічної сірки після проведення процесу дещо зростає).

Наслідком цього, власне, і є низький ступінь вилучення загальної сірки.

Проте, при знесірчуванні за температур 425-500 °C вдається досягати порівняно високих ступенів перетворення загальної та піритної сірки, які характеризують кількість сірки, що перетворилася у газоподібні продукти, у даному випадку – сірководень (див. табл. 4). Якщо припустити, що весь сірководень, який міститься у газах знесірчування, буде вилучатися або перетворюватися у сірку відомими методами [7-9], то у випадку використання досліджуваного процесу на ТЕС ступінь перетворення загальної сірки практично дорівню-

ватиме ступеню зменшення викидів сполук сірки у доквілля.

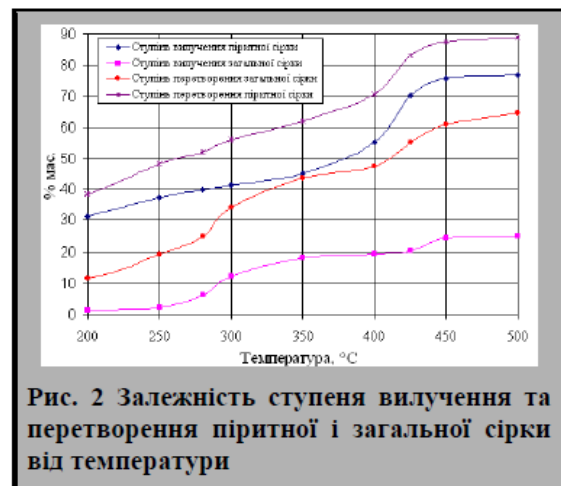
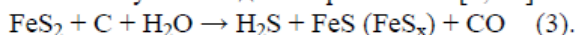


Рис. 2 Залежність ступеня вилучення та перетворення піритної і загальної сірки від температури

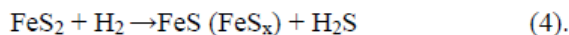
Слід також зауважити, що у випадку використання кам'яного вугілля практично вся вилучена сірка перетворювалася у діоксид [2-4]. При використанні бурого вугілля продуктами перетворення сірки (зокрема, піритної) є сірководень. При написанні даної статті автори не ставили за мету дослідження хімізму та механізму процесу знесірчування бурого вугілля, тому можна лише припустити, що утворення

сірководню відбувається за рахунок вологи, яка міститься у вихідній сировині, та внаслідок високої реакційної здатності ОМ і описується наступним відомим рівнянням [6, 13]:

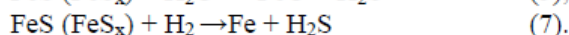
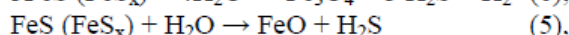
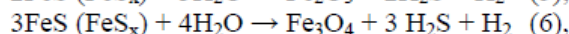
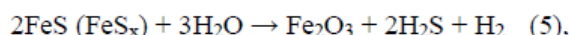


У випадку кам'яного вугілля встановлено [3], що за температур, близьких до 425 °С, відбувається розклад піриту на піротит (FeS_x) та сірку з подальшим їх окисненням до SO_2 і Fe_2O_3 , що спричиняє різке зростання швидкості реакцій знесірчування. Вплив температури на процес десульфуризації бурого вугілля має подібну тенденцію (див. рис. 2), оскільки у проміжку 400-425 °С відбувається різке збільшення ступеня вилучення піритної сірки.

Останнє дозволяє стверджувати про дисоціацію FeS_2 на FeS_x і S. Утворення сульфиду заліза або піротиту за рахунок ОМ бурого вугілля може проходити також за рівнянням [13]:



Тому утворення сірководню в ході процесу може також описуватись такими рівняннями [13]:



Таблиця 4

Залежність складу газів знесірчування бурого вугілля від температури

Температура, °С	Об'ємний вміст у газах знесірчування, %									
	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3	H_2S	CO_2	CO	N_2	O_2	Ar
200	0,13	0,01	0,07	0,05	0,18	7,24	1,06	83,89	6,40	0,97
250	0,16	0,04	0,15	0,13	0,65	10,86	1,37	82,30	3,36	0,98
280	0,18	0,07	0,17	0,16	0,86	12,86	1,71	79,93	3,09	0,97
300	0,23	0,14	0,22	0,20	1,19	14,42	1,84	77,94	2,83	1,00
350	0,51	0,18	0,26	0,22	1,48	15,97	1,93	76,17	2,33	0,95
400	0,58	0,20	0,27	0,24	1,59	16,28	2,17	75,62	2,11	0,95
425	0,65	0,22	0,31	0,29	1,89	16,41	2,53	74,92	1,87	0,93
450	0,93	0,28	0,34	0,33	2,06	17,70	2,98	73,09	1,40	0,90
500	1,51	0,46	0,42	0,41	2,06	19,13	3,37	70,61	1,16	0,87

Таблиця 5

Залежність вмісту сірки у знесірченому бурому вугіллі від температури

Температура, °С	Масовий вміст сірки у знесірченому вугіллі, %			
	загальної, S_t^d	піритної, S_p^d	сульфатної, S_{so}^d	органічної, S_o^d
200	4,22	1,44	0,12	2,65
250	4,18	1,32	0,28	2,58
280	4,01	1,26	0,31	2,44
300	3,75	1,23	0,33	2,19
350	3,50	1,16	0,42	1,92
400	3,45	0,94	0,55	1,95
425	3,39	0,62	0,57	2,20
450	3,22	0,51	0,61	2,10
500	3,20	0,49	0,59	2,13

Висновки

1. На основі проведених досліджень встановлено, що при температурах 425-450 °С швидкість реакцій перетворення піритної сірки досягає свого максимуму, а швидкість вигорання та розкладу органічної частини вугілля продовжує зростати. Виходячи з потреби досягнення максимальних ступенів вилучення і перетворення сірки та вмісту сірководню в газах знесірчування, вищенаведені температури можна вважати оптимальними.

2. Ступінь перетворення загальної сірки в процесі окисаційного знесірчування бурого вугілля становить 55-60 %. Це дає змогу стверджувати, що у випадку реалізації процесу на теплових електростанціях можна зменшити забруднення довкілля сполуками сірки щонайменше вдвічі.

3. У ході процесу вся перетворена сірка бурого вугілля переходить у сірководень, об'ємний вміст якого у газах знесірчування коливається в межах 1,9-2,1 %. Достатньо високий вміст сірководню у газах знесірчування дасть змогу вилучити H₂S за допомогою відомих хемосорбційних методів або переробляти його одразу в сірку.

Бібліографічний список

1. *Базаянц Г.В.* Прогноз техніко-економічних показателів десульфуріаційних установок угольних котлов України / *Базаянц Г.В.* // *Енергетика и электрификация.* – 1999. – 189. – № 2. – С. 48-50.

2. *Науванович V.* Desulfurization of Low-Rank Coal with High Sulfur Content is the First Stage of Coal Burning at Heat Electric Station / *Науванович V., Pysh'yev S.* // *Energy&Fuels.* – 2003. – Vol. 17. (5). – P. 1186-1190.

3. *Pysh'yev S.V.* Oxidative desulphurization sulphur-rich coal / *Pysh'yev S.V., Gayvano-*

vych V.I., Pattek-Janczyk A., Stanek J. // *Fuel.* – 2004. – Vol. 83. – P. 1117-1122.

4. *Пиш'єв С.В.* Вплив витрати та складу окисданту на процес знесірчування високометаморфізованого вугілля / *Пиш'єв С.В., Шевчук Х.В., Братичак М.М.* // *УглеХимический журнал.* – 2008. – № 1-2. – С. 10-15.

5. *Юровский А.З.* Сера каменных углей / *Юровский А.З.* – М.: Издательство АН СССР, 1960 – 236 с.

6. *Jasienko S.* Chemia i fizyka wegla / *Jasienko S.* – Wroclaw: 1995. – 407 с.

7. *Братичак М.М.* Хімія та технологія переробки вугілля / *Братичак М.М., Пиш'єв С.В., Рудкевич М.І.* – Львів: Бескид Біт, 2006. – 272 с.

8. *Грунвальд В.Р.* Технология газовой серы / *Грунвальд В.Р.* – М.: Химия, 1992. – 272 с.

9. *Гребенюк А.Ф.* Улавливание химических продуктов коксования. Ч. 1, Ч. 2 / *Гребенюк А.Ф., Коробчанский В.И., Власов Г.А., Кауфман С.И.* – Донецк: Восточный ИД, 2002. – 456 с.

10. *Розенкоп З.П.* Извлечение двуокиси серы из газов / *Розенкоп З.П.* – М.: ГХИ, 1952. – 192 с.

11. *Буре вугілля України: резюме, проноз розвитку галузі в Україні та перспективи для інвесторів.* Міністерство вугільної промисловості України, 2007 / [Електронний ресурс]. – Режим доступа: www.tur.gov.ua.

12. *Пиш'єв С.В.* Лабораторна установка знесірчування вугілля окисаційним методом / *Пиш'єв С.В., Гайванович В.І.* // *Вісник Державного університету «Львівська політехніка»* – 1996. – № 298. – С. 96.

13. *Attar A.* Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions / *Attar A.* // *Fuel.* – 1978. – Vol 57. – № 4. – P. 201-212.

Рукопис надійшов до редакції 07.02.2011